

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-189926

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 7 月 13 日

(54) 【発明の名称】 非晶質無機繊維

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D01F 9/08

// C04B 14/38

【F I】

D01F 9/08 Z

C04B 14/38 C

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 8

(21) 【出願番号】 特願平 9-353270

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 12 月 22 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 丁目 12 番 32 号

(71) 【出願人】

【識別番号】 591112625

【氏名又は名称】 井上 明久

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 35 番

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-189926

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) July 13 days

(54) [Title of Invention] AMORPHOUS INORGANIC FIBER

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D01F 9/08

// C04B 14/38

[FI]

D01F 9/08 Z

C04B 14/38 C

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 8

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-353270

(22) [Application Date] 1997 (1997) December 22 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000206

[Name] UBE INDUSTRIES LTD. (DB 69-056-0008)

[Address] Yamaguchi Prefecture Ube City Nishihommachi 1-12-32

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 591112625

[Name] INOUE AKIHISA

[Address] Miyagi Prefecture Sendai City Aoba-ku Kawauchi Mot

地 川内住宅 11-806

(72) 【発明者】

【氏名】 井上 明久

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 35 番地  
地 川内住宅 11-806

(72) 【発明者】

【氏名】 和久 芳春

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の  
5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 中川 成人

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の  
5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 大坪 英樹

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の  
5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 若本 卓視

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の  
5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 清水 和敏

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の  
5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

ohasekura 35 Kawauchi Residence 11 - 806

(72) [Inventor]

[Name] Inoue Akihisa

[Address] Miyagi Prefecture Sendai City Aoba-ku Kawauchi Mot  
ohasekura 35 Kawauchi Residence 11 - 806

(72) [Inventor]

[Name] Kazuhisa Yoshiharu

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi  
1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research  
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Nakagawa adult

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi  
1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research  
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Otsubo Hideki

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi  
1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research  
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Wakamoto table apparent

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi  
1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research  
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Clean water Kazutoshi

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi  
1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research  
Laboratory

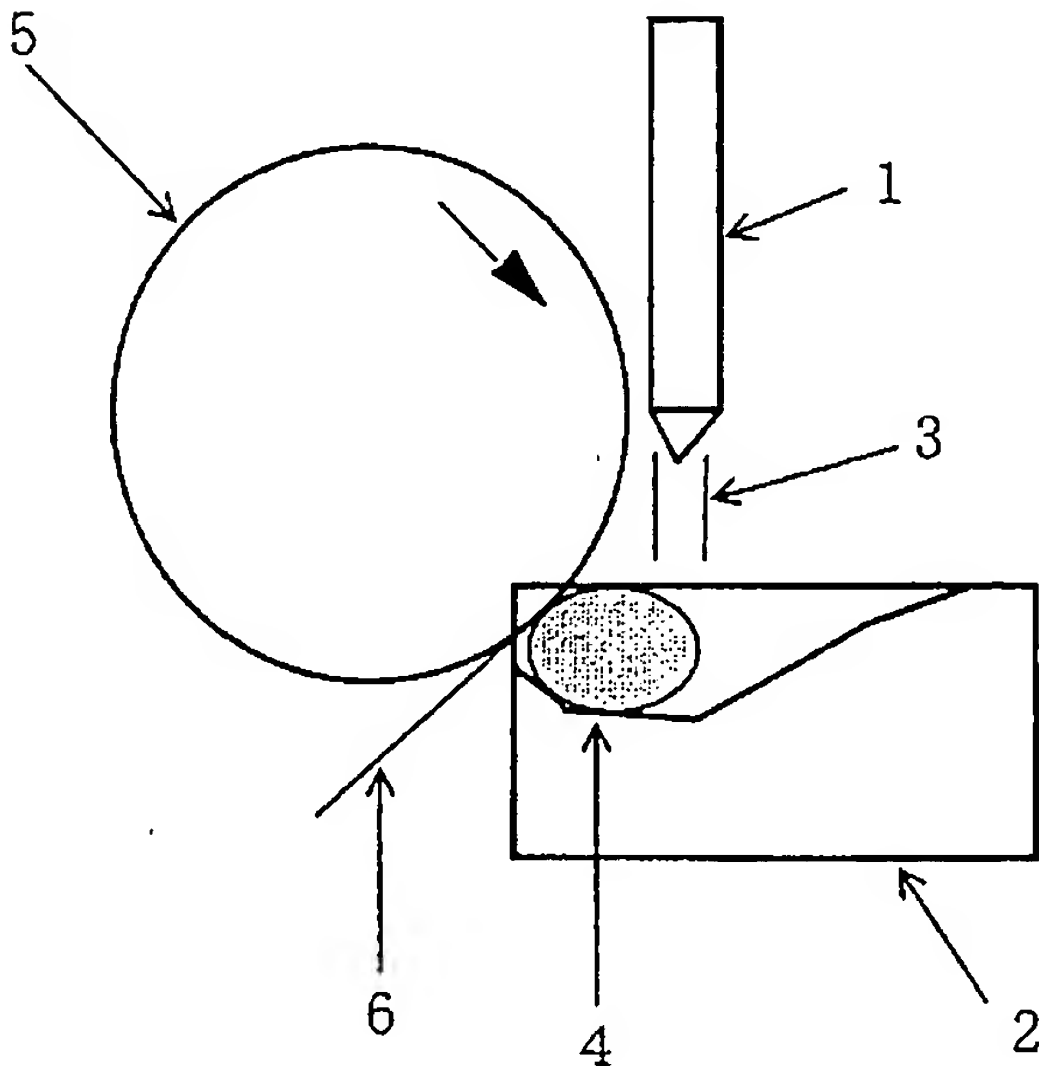
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

【課題】 室温から高温までの引張強度が大きく、粘性流動加工性を有し、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、セラミックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に好適に使用することができる非晶質無機繊維を提供する。

【解決手段】 A (AはAlまたはCr)、Oおよび少なくとも一種の希土類金属元素から構成され、850～1100℃の温度範囲で粘性流動加工性を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 A (AはAl、Cr、Ti、Zr、Hf、Mn、Fe、Ni、Ga及びGeからなる群から選択される少なくとも一種の元素)、Oおよび少なくとも一種の希土類金属元素から構成され、850～1100℃の温度範囲で粘性流動加工性を有することを特徴とする非晶質無機繊維。

【請求項2】 AがAl及び/又はCrである請求項1記載の非晶質無機繊維。

【請求項3】 非晶質無機繊維が、さらにMg、Ca、Ba及びSiからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する請求項1記載の非晶質無機繊維。

【請求項4】 非晶質無機繊維が、さらにTi、Zr、Hf、Mn、Fe、Ni、Ga、Ge、Mg、Ca、B

[Problem] Tensile strength to high temperature is large from room temperature, possesses viscous flowdynamic fabricability, offers in addition amorphous inorganic fiber which such as insulation can be used for ideal in broad application, filter or plastic, metal, ceramic and concrete or other reinforcement.

[Means of Solution] A (As for Al or Cr), it is constituted from rare earth metal element of O and at least one kind, it designates that it possesses viscous flow dynamic fabricability with the temperature range of 850 to 1100 °C as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Amorphous inorganic fiber which designates that A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga and Ge element of at least one kind which), it is constituted from the rare earth metal element of O and at least one kind, possesses viscous flow dynamic fabricability with temperature range of 850 to 1100 °C as feature.

[Claim 2] Amorphous inorganic fiber which is stated in Claim 1 where A is Al and/or Cr.

[Claim 3] Amorphous inorganic fiber, furthermore amorphous inorganic fiber which is stated in Claim 1 which contains element of at least one kind which is selected from group which consists of Mg, Ca, Ba and Si.

[Claim 4] Amorphous inorganic fiber, furthermore amorphous inorganic fiber which is stated in Claim 2 which contains

a 及び Si からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する請求項 2 記載の非晶質無機繊維。

【請求項 5】 非晶質無機繊維が、構成元素の熔融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造されたものである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非晶質無機繊維。

【請求項 6】 希土類金属元素が Gd, La, Sm, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Yb, Er, Tb, Ho, Tm 及び Lu からなる群から選択される少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非晶質無機繊維。

【請求項 7】 希土類金属元素が、Gd, La 及び Sm からなる群から選択される少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 6 に記載の非晶質無機繊維。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、金属間化合物、セラミックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に使用される非晶質無機繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス繊維は、住宅用等の断熱材、プラスチックおよびコンクリート用の強化材等広範な用途に使用されている。これは、ガラス繊維が、非晶質構造であることなどにより高強度を有することや低価格であることなどによっている。しかしながらガラス繊維は、高温での強度低下が著しいために、高温構造部材としての使用に耐えるものではなく、また SiO<sub>2</sub> を主成分とし、一般的にはアルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物を含有するために、例えば強化材としては、成形温度が低く、その温度において上記物質と化学反応を起こさない基材のみを対象にせざるを得ない。

【0003】一方、金属の弾性率、高温強度等の改善のためには、ウisker や短繊維、連続繊維等で金属を強化する方法が有効とされ、これらの繊維で強化した金属基複合材料の製造研究が行われている。中でも強化用繊維として連続繊維を用いた場合が、弾性率、強度等の改

element of at least one kind which is selected from group which consists of Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga, Ge, Mg, Ca, Ba and Si.

[Claim 5] Amorphous inorganic fiber which is stated in any one claim of Claims 1 through 4 which is something where amorphous inorganic fiber, contacting roll, cools molten liquid of constituent element, the clotting does in fine line and is produced.

[Claim 6] Amorphous inorganic fiber which is stated in any one claim of Claims 1 through 5 which designates that it is a element of at least one kind which is selected from group where the rare earth metal element consists of Gd, La, Sm, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Yb, Er, Tb, Ho, Tm and Lu as feature.

[Claim 7] Rare earth metal element, amorphous inorganic fiber which is stated in Claim 6 which designates that it is a element of at least one kind which is selected from group which consists of Gd, La and Sm as feature.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, is in addition something such as insulation regarding amorphous inorganic fiber which is used for broad application, filter or plastic, metal, intermetallic compound, ceramic and concrete or other reinforcement.

[0002]

[Prior Art] Glass fiber, or other insulation for house, is used for broad application such as plastic and reinforcement for concrete. As for this, glass fiber, has depended on possessing high strength by etc being a amorphous structure and etc being a low cost. But as for glass fiber, Because strength decrease with high temperature is considerable, as high temperature structural component it is not something which it withstands use, in addition SiO<sub>2</sub> is designated as main component, generally because alkali metal oxide and/or alkaline earth metal oxide is contained, the molding temperature is low as for example reinforcement, must designate only above-mentioned substance and substrate which does not cause chemical reaction as object in the temperature.

[0003] On one hand, for modulus and high temperature strength or other improvement of metal, strengthens metal with such as whisker and short fiber and continuous fiber method which makes effective, production research of metal basic composite material which is strengthened with these fiber is done. As

善が著しいことから、現在、 $Al_2O_3$ 系、 $SiC$ 系等の連続繊維を強化用繊維として用いた金属基複合材料の製造研究が最も活発になされている。

【0004】しかしながら、これらの連続繊維はいかなる温度範囲においても十分な延性加工性を有するものではなく、連続繊維強化型の金属基複合材料を従来の金属材料やウイスキーや短繊維強化型の金属基複合材料と同様に二次成形することは不可能である。したがって、連続繊維強化型金属基複合材料の形状は現在のところ比較的単純なものに限られており、その広範な用途への適用のためには、最高使用温度においては十分な強度を持ちながらも、成形温度近傍においては延性加工性を有する連続繊維の開発が必要である。

【0005】米国特許第5,605,870号には、10 poises以下の粘度を有する熔融液より製造されるセラミックファイバーが開示されている。この繊維は、それ自体公知のいわゆるmelt extraction法により製造され、非晶質相及び／又は結晶相から構成されている。しかし、非晶質相のみから構成される繊維の組成と物性との関係については何ら記載はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような現状を鑑みて、本発明者は、高強度を有し、高温での性能低下がほとんどなく、延性加工性を有する繊維を得るべく鋭意研究を重ね、本発明に記す新規な非晶質無機繊維を見出した。すなわち、A (AはAl, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga及びGeからなる群から選択される少なくとも一種の元素)、Oおよび少なくとも一種の希土類金属元素から構成される熔融液を回転ロールに接触させて冷却し、細線状に凝固させて製造される非晶質無機繊維が、強化用繊維として十分な強度を持ち、その強度が高温(800°C)でも低下することがないにも関わらず、850~1100°Cの温度範囲で粘性流動加工性を有するという従来の繊維にはない特性を持つことが見出された。

【0007】本発明の目的は、室温から高温までの引張強度が大きく、粘性流動加工性を有し、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、金属間化合物、セラミ

reinforcement fiber continuous fiber is used when, from fact that modulus and strength or other improvement are considerable, presently,  $Al_2O_3$  system, most you have done production research of metal basic composite material which use the  $SiC$  or other continuous fiber as reinforcement fiber most actively even among them.

[0004] But, these continuous fiber are not something which possesses sufficient ductility fabricability regarding whatever temperature range, metal basic composite material of continuous fiber strengthening type in the same way as metal basic composite material of conventional metallic material and whisker and short fiber reinforcing type what secondary molding is done is impossible. Therefore, development of continuous fiber where shape of continuous fiber strengthening type metal basic composite material is limited by simple ones at present, relatively for applying to broad application, regarding maximum use temperature with sufficient strength although, possesses ductility fabricability regarding molding temperature vicinity is necessary.

[0005] In U. S. Patent No. 5,605,870 number, ceramic fiber which is produced is disclosed from the molten liquid which possesses viscosity of 10 poise s or less. This fiber is produced by so-called melt extraction method of that itself public knowledge, is constituted from amorphous phase and/or crystal phase. But, there is not what statement concerning relationship between the composition and property of fiber where is formed from only the amorphous phase.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] As description above considering present state, in order that these inventor has high strength, is not performance decrease with high temperature for most part, obtains fiber which possesses ductility fabricability, diligent research was repeated, the novel amorphous inorganic fiber which is inscribed to this invention was discovered. namely, A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga and Ge element of at least one kind which), Contacting roll, it cools molten liquid which is formed from the rare earth metal element of O and at least one kind, solidification doing in fine line, amorphous inorganic fiber which is produced, strength being high temperature (800°C) with sufficient strength as reinforcement fiber, it was discovered in the conventional fiber that is not decreasing of has viscous flow dynamic fabricability with the temperature range of 850 to 1100°C in spite, that it has characteristic which is not.

[0007] As for object of this invention, tensile strength to high temperature is large from the room temperature, possesses viscous flow dynamic fabricability, it is in addition such as



ックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に好適に使用することができる非晶質無機繊維を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、A (AはAl, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga及びGeからなる群から選択される少なくとも一種の元素)、Oおよび少なくとも一種の希土類金属元素から構成され、850～1100℃の温度範囲で粘性流動加工性を有することを特徴とする非晶質無機繊維に関する。

【0009】この非晶質無機繊維は、構成元素の熔融液を急冷し細線状に凝固させて製造されるものである。ここで、「粘性流動加工性」とは過冷却液体領域における粘性流動による塑性変形を利用した成形加工性を意味する。また、「非晶質」とはX線回折によりブロードなハローパターンを示す材料の原子構造を意味する。

【0010】

【発明の実施の形態】Aとしては、Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga及びGeからなる群から選択される少なくとも一種の元素が挙げられ、特に、Al, Crは得られる非晶質繊維の高温強度が高くなるので好ましい。また、Aが二種以上の元素である場合、あるいは、前記元素以外に、さらにMg, Ca, Ba及びSiからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する場合には、得られる繊維が非晶質化し易くなる。

【0011】希土類金属元素としては、Gd, La, Sm, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Yb, Er, Tb, Ho, Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも一種の元素が挙げられ、特に、Gd, La, Smは得られる非晶質無機繊維の強度が高くなるので好ましい。

【0012】本発明の非晶質無機繊維におけるAの割合は、Al, Cr, Fe, Gaの場合はA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、Ti, Zr, Hf, Geの場合はAO<sub>2</sub>換算で、Mn, Niの場合はAO換算で、10～90モル%の範囲にあることが好ましい。また、本発明の非晶質無機繊維の形状は、特に限定されないが、円形または円形に近い断面を有することが好ましい。本発明の非晶質無機繊維は連続繊維としても、短繊維としても使用できる。

insulation to offer amorphous inorganic fiber which can be used for ideal in broad application, filter or plastic, metal, intermetallic compound, ceramic and concrete or other reinforcement.

[0008]

[Means to Solve the Problems] You explain in detail below, concerning this invention. this invention, A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga and Ge element of at least one kind which), is formed from rare earth metal element of O and the at least one kind, regards amorphous inorganic fiber which designates that it possesses viscous flowdynamic fabricability with temperature range of 850 to 1100 °C as feature.

[0009] It is something where molten liquid of constituent element quench it does this amorphous inorganic fiber and, clotting does in fine line and is produced. Here, "viscous flow dynamic fabricability" with molding property which utilizes plastic deformation due to viscous flow motion in supercooled liquid region is meant. In addition, atom construction of material which shows broad halo pattern "amorphous" with the X-ray diffraction is meant.

[0010]

[Embodiment of Invention] As A, be able to list element of at least one kind which is selected from group which consists of Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga and Ge, because especially, as for Al, Cr high temperature strength of amorphous fiber which is acquired becomes high, it is desirable. In addition, when A is element of 2 kinds or more, or, when other than aforementioned element, furthermore element of at least one kind which is selected from group which consists of Mg, Ca, Ba and the Si is contained, fiber which is acquired amorphous transformation is likely to do.

[0011] As rare earth metal element, be able to list element of at least one kind which is selected from group which consists of Gd, La, Sm, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Yb, Er, Tb, Ho, Tm and Lu, because especially, as for Gd, La, Sm strength of amorphous inorganic fiber which is acquired becomes high, it is desirable.

[0012] As for ratio of A in amorphous inorganic fiber of this invention, in case of the Al, Cr, Fe, Ga with A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conversion, in case of Ti, Zr, Hf, Ge with AO<sub>2</sub> conversion, in case of Mn, Ni with AO conversion, it is desirable to be range of 10 to 90 mole%. In addition, shape of amorphous inorganic fiber of this invention is not limited especially. It is desirable to possess cross section which is close to round or the round. As continuous fiber also as short fiber you can use amorphous inorganic fiber of this invention.

【0013】非晶質無機繊維の横断面の寸法は、断面形状にもより一概ではないが、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の直径のものが好ましい。非晶質無機繊維の室温、好ましくはさらに $800^\circ\text{C}$ における引張強度は、 $2.0 \text{ GPa}$ 以上、好ましくは $2.5 \text{ GPa}$ 以上であることが望ましい。本発明の非晶質無機繊維は、 $850 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲内で粘性流動加工性を有することを特徴とし、本発明の非晶質無機繊維で強化した材料あるいは成形体をこの粘性流動加工性を利用して二次成形加工した後も本発明の非晶質無機繊維はその強度（室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ ）を実質的に失わないことが可能である。従って、本発明の非晶質無機繊維は二次成形加工性を有する強化用無機繊維として、有用である。

【0014】本発明の非晶質無機繊維は、A（AはAl、Cr、Ti、Zr、Hf、Mn、Fe、Ni、Ga及びGeからなる群から選択される少なくとも一種の元素）、Oおよび少なくとも一種の希土類金属元素から構成される熔融液を、例えば、回転ロールに接触させるなどの方法で急冷し、細線状に凝固させることにより製造することができる。

【0015】熔融前の原料としては、一般的にはAの酸化物および希土類金属元素の酸化物が用いられるが、熔融した時に酸化物になるものであればよく、水酸化物、炭酸塩等を用いてもよい。また、原料の形態としては、粉体、成形体、焼結体、凝固体のいずれでも良く、また、これらの二つ以上が組み合わさったものでも良い。

【0016】前記の原料の溶解方法は、少なくとも該原料の回転ロールに接触する部分をその融点以上の温度に加熱することが可能な方法であればいかなる方法でも良く、加熱源として、例えば、アーク、レーザー、電子ビーム、光、赤外線、高周波等を用いることができる。高周波を用いる場合は、該原料が室温近傍においてほとんど導電性を有さないために、導電性を有しかつ該原料の融点より高い融点を有する坩堝に該原料を收容する必要がある。例えば、Mo、W、Ta、Ir、Nb等の坩堝が好適に用いられる。また、原料が粉体である場合も上記のような材質の坩堝や支持台を用いる必要があるが、この場合は上記坩堝に加えて、水などによって冷却を施したCu製の坩堝や支持台等を使用することもできる。原料が粉体である場合以外でもこれらの坩堝や支持台等を好適に使用することができる。

[0013] Dimension of cross-section of amorphous inorganic fiber is not more one approximation even in cross section shape. Those of diameter of  $3$  to  $50 \mu\text{m}$ , preferably and  $5$  to  $30 \mu\text{m}$  are desirable. room temperature of amorphous inorganic fiber, preferably furthermore as for tensile strength in the  $800^\circ\text{C}$ , it is desirable to be a  $2.0 \text{ GPa}$  or greater and a preferably  $2.5 \text{ GPa}$  or greater. After secondary molding processing material or molded article where amorphous inorganic fiber of the this invention designates that it possesses viscous flow dynamic fabricability inside the temperature range of  $850$  to  $1100^\circ\text{C}$  as feature, strengthens with amorphous inorganic fiber of the this invention making use of this viscous flow dynamic fabricability, as for amorphous inorganic fiber of the this invention it is possible not to lose strength (room temperature to  $800^\circ\text{C}$ ) substantially. Therefore, as for amorphous inorganic fiber of this invention it is useful as reinforcement inorganic fiber which possesses secondary molding fabricability.

[0014] A (As for A is selected from group which consists of the Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Ni, Ga and Ge element of at least one kind which), molten liquid which is formed from rare earth metal element of O and at least one kind, quench it does amorphous inorganic fiber of this invention, with the other method which contacts for example roll, it can produce by solidification doing in the fine line.

[0015] As starting material before melting, generally it can use oxide of the A and oxide of rare earth metal element, but when melting, if it should have been something which becomes oxide, making use of the hydroxide and carbonate etc it is good. In addition, it is good with whichever of powder, molded article, the sinter and coagulant as form of starting material, in addition, these two or more unite and are good being something which is brought together.

[0016] If dissolution method of aforementioned starting material is method whose it is possible to heat portion which at least contacts roll of the said starting material to temperature of melting point or higher, it is good any method, it can use the for example arc, laser, electron beam, light, infrared light and high frequency etc as the heat source. When high frequency is used, said starting material because for most part it does not possess electrical conductivity in room temperature vicinity, electrical conductivity it is necessary to accommodate said starting material in crucible which possesses high melting point from the melting point of possessing and said starting material. It can use for ideal for example Mo, W, Ta, Ir, Nb or other crucible. In addition, when starting material is powder, as description above the crucible of material and it is necessary to use support table, but in this case it can also use crucible and support table etc of Cu make which administers cooling in

【0017】原料の溶解は、大気中、不活性ガス中、還元性ガス中、炭化水素ガス中、真空中などいかなる雰囲気中で行われても良いが、原料の融点以下の温度において酸化されやすい坩堝等を用いる場合は、アルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性ガス雰囲気中または真空中などで溶解を行うことが好ましい。また、アークにより原料を溶解する場合は、アークが発生するに十分なアルゴンガス等が雰囲気中に含まれている必要がある。

【0018】回転ロールの材質には特に制限はないが、熱伝導率が大いものや高融点金属などがロールの寿命や得られる繊維の品質の安定性の点で好ましい。具体的には、Cu、Cu合金、Mo、Ta、W、Ir等を好適に使用することができる。

【0019】回転ロールと熔融液との接触は、例えば、熔融液中に回転ロールの先端を回転接触させるとか、あるいは回転ロール上に熔融液が落下させるなどのいずれの態様でもよい。しかし、熔融液中に回転ロールの先端を回転接触させ、回転ロールの形状としてその先端が熔融液と小さい面積で接触することが可能なものが、得られる繊維の断面形状を均一にするのに都合が良く、例えば図1に示すように、先端にV字型の突起を有する回転ロールを好適に使用することができる。

【0020】このような回転ロールを熔融液に接触させる際の回転ロールの周速度は10m/sec以下であることが望ましい。周速度が10m/secより速い場合は、断面積が一定の繊維を得ることが難しくなる場合があるためである。

【0021】本発明の非晶質繊維を製造する装置としては、例えば図2に示すような機構を有するものを使用することができる。W電極(1)と水冷を施されたCu製坩堝(2)の間に発生させたアーク(3)により溶解されたA(AはAlまたはCr)、Oおよび希土類金属元素から構成される熔融液(4)をCu製坩堝を横方向に移動させることにより矢印の方向に回転するロール(5)に接触させ細線状に凝固させることで非晶質無機繊維(6)を得るものである。

【0022】そのほか、非晶質金属を製造する方法として公知の製法、製造装置を使用することもできる。要するに、本発明の特性を持つ非晶質無機繊維が得られる条件で製造できればよい。

【0023】

addition to above-mentioned crucible, with water etc. When starting material is powder, these crucible and support table etc can be used for ideal in addition to.

[0017] Melting starting material is good being done, in atmosphere here, in inert gas, in the reductive gas, in hydrocarbon gas and in vacuum middle class whatever atmosphere, but when crucible etc which oxidation is easy to be done is used in the temperature of melting point or lower of starting material, it is desirable to melt at in or vacuum middle class argon gas and helium gas or other inert gas atmosphere. In addition, when starting material is melted with arc, arc occurs as necessity for sufficient argon gas etc to be included in atmosphere.

[0018] There is not especially restriction in material of roll. Having high thermal conductivity and high melting point metal etc where thermal conductivity is large are desirable in the lifetime of roll and point of stability of quality of the fiber which is acquired. Concretely, Cu, Cu alloy and Mo, Ta, W, Ir etc can be used for ideal.

[0019] Contact with roll and molten liquid, end of roll it turns contacts in for example molten liquid when, or is good or other any embodiment where the molten liquid falls on roll. But, turning contacting in molten liquid as end molten liquid those whose it is possible with small surface area to contact, are convenient in order to designate cross section shape of fiber which is acquired as uniform, with end of roll as geometry of the roll, shown in for example Figure 1, you can use roll which possesses the protrusion of V-shape in end for ideal.

[0020] This kind of roll case where it contacts molten liquid as for the perimeter velocity of roll it is desirable to be below 10 m/sec. When perimeter velocity is faster than 10 m/sec, is because there are times when it becomes difficult for cross-sectional area to obtain fixed fiber.

[0021] Those which possess kind of mechanism which is shown in for example Figure 2 as the equipment which produces amorphous fiber of this invention, can be used. Contacting roll (5) which turns to direction of arrow A which is melted by arc (3) which occurs between Cu make crucible (2) which is administered W electrode (1) and water cooling (As for Al or Cr), molten liquid (4) which is formed from O and rare earth metal element by moving Cu make crucible to the transverse direction it is something which obtains amorphous inorganic fiber (6) by fact that the clotting it does in fine line.

[0022] In addition, production method of public knowledge, it can also use production equipment as the method which produces amorphous metal. In a word, if it could produce with condition where amorphous inorganic fiber which has characteristic of this invention is acquired.

[0023]



【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

原料には $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末を用いた。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末をモル比で前者を82、後者を18の割合でエタノールを用いた湿式ボールミルによって混合し、得られたスラリーからロータリーエバポレータを用いてエタノールを除去した。

【0024】得られた混合粉末をステンレス製のダイスを用いて一軸プレスにより直径10mm、高さ10mmの円柱状に成形し、次いでこの円柱状成形体をアークにより溶解しボタン状の凝固体を得た。このボタン状凝固体を図2に示す水冷を施したCu製坩堝(2)に收容し、その後、図2の機構が收容される系内を-0.04MPaのアルゴンガス雰囲気にし、W電極とCu製坩堝の間にアークを発生させた。アークによってボタン状凝固体を溶解し、この溶解状態を維持したまま、Cu製坩堝を移動させて、2m/secの周速度で回転する先端に30°のV字型突起を有する直径70mmのCu製ロールに接触させ、平均直径15 $\mu$ mの連続繊維を得た。

【0025】得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800°C、1000°Cの空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。

【0026】1000°Cでの引張試験では、この繊維は低応力下で150%の伸びを示した。つまり、この繊維が繊維強化型金属基複合材料の実質的な最高使用温度(Ti基の場合で600°C以上)以上の温度で室温と同等の十分な強度を持ちながらも、その温度以上の多くの金属材料が成形可能な温度では粘性流動加工性を有することが示された。

#### 【0027】実施例 2

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で78:22とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造

[Working Example(s)] Below, showing Working Example and Comparative Example, furthermore you explain concretely concerning this invention.

#### Working Example 1

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder were used to starting material. -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder former 82 and the latter were mixed with mole ratio with wet ball mill which uses ethanol at ratio of the 18, ethanol was removed making use of rotary evaporator from the slurry which is acquired.

[0024] Mixed powder which it acquires making use of die of stainless steel it formed in cylinder of diameter 10 mm and height 10 mm with single screw press, next it melted this cylinder molded article with arc and acquired coagulant of button. It accommodated in Cu make crucible (2) which administers water cooling which shows this button coagulant in Figure 2 after that, it designated inside of system where mechanism of Figure 2 is accommodated as the argon gas atmosphere of -0.04 MPa, generated arc between W electrode and the Cu make crucible. It melted button coagulant with arc, while this dissolved state is maintained, moving Cu make crucible, contacting Cu make roll of the diameter 70 mm which possesses V-shape protuberance of 30° in end which turns with perimeter velocity of 2 m/sec, it acquired continuous fiber of average diameter 15  $\mu$ m.

[0025] As for structure of fiber which it acquires, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line. In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1.

[0026] With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 150 % was shown under low stress. In other words, with sufficient strength where this fiber is equal to room temperature with temperature above effective maximum use temperature (With when it is a Ti basis 600 °C or higher) of fiber reinforced type metal basic composite material although, the many metallic material of temperature or higher were shown with moldable temperature possessing the viscous flow dynamic fabricability.

#### [0027] Working Example 2

In starting powder proportion other than making 78:22 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder

は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0028】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で220%の伸びを示した。

#### 【0029】実施例3

原料粉末に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、その混合比をモル比で77.5:22.5とし、また回転ロールの周速度を1m/secにした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0030】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、900℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。900℃での引張試験では、この繊維は低応力下で230%の伸びを示した。

#### 【0031】実施例4

原料粉末に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>粉末を用い、その混合比をモル比で78.8:21.2とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0032】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、900℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。900℃での引張試験では、この繊維は低応力下で160%の伸びを示した。

and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0028] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when withthe condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the220 % was shown under low stress.

#### [0029] Working Example 3

In starting powder proportion was designated as 77.5:22.5 with mole ratiomaking use of - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, in addition other than designating perimeter velocity of roll as 1 m/sec, continuous fiber wasacquired with method which is similar to Working Example 1. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0030] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when withthe condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 900 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 900 °C, as for this fiber extension of the230 % was shown under low stress.

#### [0031] Working Example 4

In starting powder proportion other than making 78.8:21.2 with h mole ratio, thecontinuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 makinguse of - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> powder. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0032] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when withthe condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 900 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 900 °C, as for this fiber extension of the160 % was shown under low stress.

## 【0033】実施例5

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で80.3:19.7とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0034】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

## 【0035】実施例6

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で69:31とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0036】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で220%の伸びを示した。

## 【0037】実施例7

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で71.7:28.3とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0038】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、900℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。900℃での引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

## [0033] Working Example 5

In starting powder proportion other than making 80.3:19.7 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it is understood that it is an amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses  $\text{CuK}\alpha$ -line.

[0034] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 170 % was shown under low stress.

## [0035] Working Example 6

In starting powder proportion other than making 69:31 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it is understood that it is an amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses  $\text{CuK}\alpha$ -line.

[0036] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 220 % was shown under low stress.

## [0037] Working Example 7

In starting powder proportion other than making 71.7:28.3 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it is understood that it is an amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses  $\text{CuK}\alpha$ -line.

[0038] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 900 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 900 °C, as for this fiber extension of the 170 % was shown under low stress.



00°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。900°Cでの引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

#### 【0039】実施例8

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で78.9:21.1とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0040】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800°C、1000°Cの空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。1000°Cでの引張試験では、この繊維は低応力下で160%の伸びを示した。

#### 【0041】実施例9

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で83.7:16.3とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0042】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800°C、1000°Cの空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。1000°Cでの引張試験では、この繊維は低応力下で180%の伸びを示した。

#### 【0043】実施例10

原料粉末に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Er}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で81.1:18.9とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 900 °C, as for this fiber extension of the170 % was shown under low stress.

#### [0039] Working Example 8

In starting powder proportion other than making 78.9:21.1 with mole ratio, thecontinuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 makinguse of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK  $\alpha$ -line.

[0040] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when withthe condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm. mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the160 % was shown under low stress.

#### [0041] Working Example 9

In starting powder proportion other than making 83.7:16.3 with mole ratio, thecontinuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 makinguse of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK  $\alpha$ -line.

[0042] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when withthe condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm. mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which weremeasured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the180 % was shown under low stress.

#### [0043] Working Example 10

In starting powder proportion other than making 81.1:18.9 with mole ratio, thecontinuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 makinguse of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, itunderstood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shownby X-ray diffraction which uses CuK  $\alpha$ -line.



【0044】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

#### 【0045】実施例11

原料粉末に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で80:20とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0046】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で200%の伸びを示した。

#### 【0047】実施例12

原料粉末に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Er}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で78:22とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0048】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で160%の伸びを示した。

#### 【0049】実施例13

原料粉末に $\text{ZrO}_2$ 粉末と $\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、その混合比をモル比で65:35とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

[0044] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 170 % was shown under low stress.

#### [0045] Working Example 11

In starting powder proportion other than making 80:20 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses  $\text{CuK}\alpha$ -line.

[0046] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 200 % was shown under low stress.

#### [0047] Working Example 12

In starting powder proportion other than making 78:22 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses  $\text{CuK}\alpha$ -line.

[0048] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 160 % was shown under low stress.

#### [0049] Working Example 13

In starting powder proportion other than making 65:35 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\text{ZrO}_2$  powder and  $\text{La}_2\text{O}_3$  powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo

った。

【0050】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で160%の伸びを示した。

#### 【0051】実施例14

原料粉末にMnO粉末とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、その混合比をモル比で27:73とし、また回転ロールの周速度を1m/secにした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-Kα線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0052】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

#### 【0053】実施例15

原料粉末にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、その混合比をモル比で16.8:83.2とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-Kα線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0054】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で180%の伸びを示した。

#### 【0055】実施例16

原料粉末にGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、そ

pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0050] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 160 % was shown under low stress.

#### [0051] Working Example 14

In starting powder proportion was designated as 27:73 with mole ratio making use of MnO powder and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, in addition other than designating perimeter velocity of roll as 1 m/sec, continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0052] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 170 % was shown under low stress.

#### [0053] Working Example 15

In starting powder proportion other than making 16.8:83.2 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK -line.

[0054] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 180 % was shown under low stress.

#### [0055] Working Example 16

In starting powder proportion other than making 69.2:30.8 wit

の混合比をモル比で69.2:30.8とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0056】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で170%の伸びを示した。

#### 【0057】実施例17

原料粉末にGeO<sub>2</sub>粉末とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、その混合比をモル比で45.5:54.5とし、また回転ロールの周速度を1.5m/secにした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0058】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で160%の伸びを示した。

#### 【0059】実施例18

原料粉末に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末及びMgO粉末を用い、その混合比をモル比で66.3:32.7:1とした以外は実施例1と同様の方法で連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンが示されたことにより、非晶質であることがわかった。

【0060】また、この繊維の引張試験を、室温の場合は負荷速度2mm/min、スパン25mmの条件で、800℃、1000℃の空気中の場合は負荷速度2mm/min、スパン100mmの条件で行った。測定された室温および800℃での引張強度の平均値を表1に示す。1000℃での引張試験では、この繊維は低応力下で190%の伸びを示した。

h mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line.

[0056] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 170 % was shown under low stress.

#### [0057] Working Example 17

In starting powder proportion was designated as 45.5:54.5 with mole ratio making use of GeO<sub>2</sub> powder and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, in addition other than designating perimeter velocity of roll as 1.5 m/sec, continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line.

[0058] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 160 % was shown under low stress.

#### [0059] Working Example 18

In starting powder proportion other than making 66.3:32.7:1 with mole ratio, the continuous fiber was acquired with method which is similar to Working Example 1 making use of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and MgO powder. as for construction of fiber which is acquired, it understood that it is a amorphous due to fact that broad halo pattern is shown by X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line.

[0060] In addition, tensile test of this fiber, in case of room temperature when with the condition of load rate 2 mm/min and span 25 mm, it is in air of 800 °C and 1000 °C, it did with condition of load rate 2 mm/min and span 100 mm mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, as for this fiber extension of the 190 % was shown

## 【0061】比較例1

原料に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{ZrO}_2$ 粉末を用い、その混合比をモル比で前者を62、後者を38とし、また回転ロールの周速度を0.5 m/secにした以外は実施例1と同様の方法で平均直径15  $\mu\text{m}$ の連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンとシャープなピークが示されたことにより、非晶質相と結晶相が混在したものであることがわかった。

【0062】この繊維の室温および800°C、1000°Cの空気中での引張試験を実施例1と同様の条件で行った。測定された室温および800°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。1000°Cでの引張試験では、この繊維は脆性的に破断し、引張強度は0.3 GPaであった。

## 【0063】比較例2

原料に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{TiO}_2$ を用い、その混合比をモル比で前者より44.8、37.9、17.3とした以外は比較例1と同様の方法で平均直径15  $\mu\text{m}$ の連続繊維を得た。得られた繊維の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折によりブロードなハローパターンとシャープなピークが示されたことにより、非晶質相と結晶相が混在したものであることがわかった。

【0064】この繊維の室温および800°C、1000°Cの空気中での引張試験を実施例1と同様の条件で行った。測定された室温および800°Cでの引張強度の平均値を表1に示す。1000°Cでの引張試験では、この繊維は脆性的に破断し、引張強度は0.1 GPaであった。

## 【0065】

under low stress.

## [0061] Comparative Example 1

In starting material proportion former 62 and the latter were designated as 38 with mole ratio making use of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and the  $\text{ZrO}_2$  powder, in addition other than designating perimeter velocity of roll as the 0.5 m/sec, continuous fiber of average diameter 15  $\mu\text{m}$  was acquired with method which is similar to Working Example 1. as for construction of fiber which is acquired, it is understood that it is something where amorphous phase and crystal phase exist together due to fact that broad halo pattern and sharp peak are shown by the X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line.

[0062] Tensile test in air of room temperature and 800 °C and 1000 °C of this fiber was done with condition which is similar to Working Example 1. mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, it broke this fiber brittle, tensile strength was 0.3 GPa.

## [0063] Comparative Example 2

In starting material proportion with mole ratio from former other than making the 44.8, 37.9, 17.3, continuous fiber of average diameter 15  $\mu\text{m}$  was acquired with method which is similar to Comparative Example 1 making use of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder,  $\text{ZrO}_2$  powder and  $\text{TiO}_2$ . as for construction of fiber which is acquired, it is understood that it is something where amorphous phase and crystal phase exist together due to fact that broad halo pattern and sharp peak are shown by the X-ray diffraction which uses CuK $\alpha$ -line.

[0064] Tensile test in air of room temperature and 800 °C and 1000 °C of this fiber was done with condition which is similar to Working Example 1. mean value of tensile strength with room temperature and 800 °C which were measured is shown in Table 1. With tensile test with 1000 °C, it broke this fiber brittle, tensile strength was 0.1 GPa.

## [0065]



【表 1】

[Table 1]

		原 料 組 成	ロール 周速度 (m/s)	平 均 直 径 (μm)	引張強度 (GPa)	
					室温	800℃
実 施 例	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	15	2.03	2.01
	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	12	2.65	2.68
	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	10	2.60	2.55
	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2	14	2.23	2.14
	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.22	2.20
	6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	13	2.59	2.62
	7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.21	2.18
	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	16	2.10	2.10
	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.22	2.12
	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	15	2.16	2.10
	11	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.55	2.52
	12	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	16	2.15	2.12
	13	ZrO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.28	2.00
	14	MnO/Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	2.30	2.02
	15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	14	2.33	2.01
	16	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	16	2.27	2.00
	17	Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	15	2.35	2.01
	18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	2	14	2.30	2.00
比 較 例	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.5	15	1.75	1.66
	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.5	15	2.00	1.87

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、室温から高温までの引張強度が大きく、粘性流動加工性を有し、断熱材、フィルタ材またはプラスチック、金属、セラミックス、コンクリート等の強化材等その他広範な用途に好適に使用することができる非晶質無機繊維が提供される。

【図面の簡単な説明】

[0066]

[Effects of the Invention] According to this invention, tensile strength to high temperature is large from the room temperature, possesses viscous flow dynamic fabricability, in addition amorphous inorganic fiber which such as insulation can be used for ideal in broad application, filter or plastic, metal, ceramic and concrete or other reinforcement is offered.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

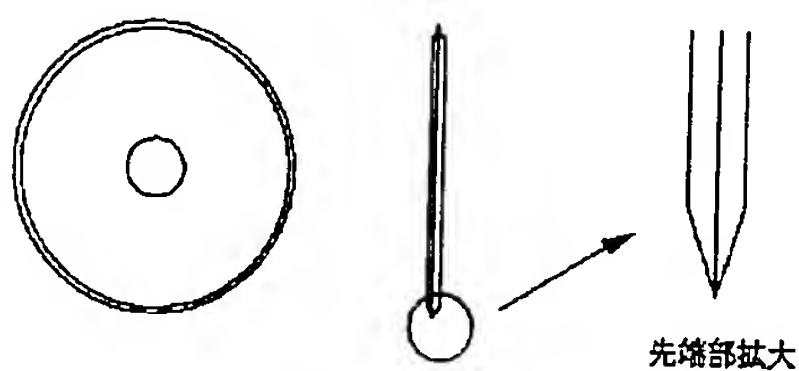
【図 1】 図 1 は、本発明の非晶質無機繊維の製造に用いる回転ロールの形状の一例を示す図面である。

【図 2】 図 2 は、本発明の非晶質無機繊維の製造に用いる装置の機構の一例を示す図面である。

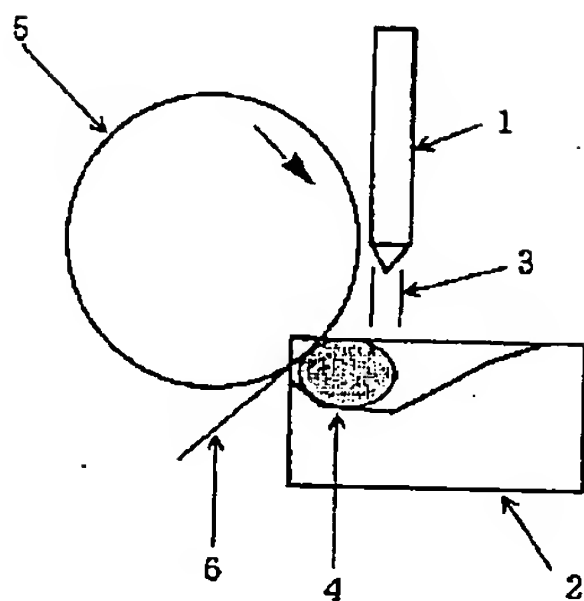
【符号の説明】

- 1...W電極
- 2...Cu製坩堝
- 3...アーク
- 4...熔融液
- 5...ロール
- 6...非晶質無機繊維

【図 1】



【図 2】



[Figure 1] Figure 1 is drawing which shows one example of geometry of roll which is used for production of amorphous inorganic fiber of this invention.

[Figure 2] Figure 2 is drawing which shows one example of mechanism of equipment which is used for production of amorphous inorganic fiber of this invention.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1...W electrode
- 2... Cu make crucible
- 3... arc
- 4... molten liquid
- 5... roll
- 6... amorphous inorganic fiber

[Figure 1]

[Figure 2]